

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 667**

51 Int. Cl.:

C08G 69/14 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2011** **E 11004967 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013** **EP 2535365**

54 Título: **Masas de moldeo parcialmente aromáticas y sus usos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2013

73 Titular/es:

EMS-PATENT AG (100.0%)
Via Innovativa 1
7013 Domat/Ems , CH

72 Inventor/es:

BAYER, ANDREAS, DR.RER.NAT.;
LAMBERTS, NIKOLAI, DIPL.-CHEM.;
HOFFMANN, BOTHO, DR.RER.NAT. y
HEWEL, MANFRED, DR.RER.NAT./DIPL.-CHEM.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 435 667 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Masas de moldeo parcialmente aromáticas y sus usos

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a masas de moldeo de poliamida resistentes al envejecimiento térmico, a base de poliamidas semicristalinas, parcialmente aromáticas, así como a procedimientos para su fabricación y usos de las mismas.

Estado de la técnica

10 Las poliamidas termoplásticas se usan a menudo en forma de masas de moldeo reforzadas con fibra de vidrio como materiales de piezas de construcción que, a lo largo de su vida, están expuestos a temperaturas elevadas que provocan daños termo-oxidativos. Por medio de la adición de estabilizadores térmicos conocidos es posible retrasar la aparición de daños termo-oxidativos, aunque no se pueden evitar de forma duradera, lo cual se traduce, por ejemplo, en un deterioro de las características mecánicas. La mejora de la resistencia al envejecimiento térmico de las poliamidas es absolutamente deseable puesto que con ella se pueden obtener periodos de vida más prolongados para los materiales sometidos a sobrecarga térmica o se puede reducir el riesgo de su deterioro. De manera alternativa, una mejora de la resistencia al envejecimiento térmico puede permitir también el uso de los materiales de construcción a temperaturas más altas.

La resistencia al envejecimiento térmico de las masas de moldeo de poliamida conocidas, especialmente durante periodos de sobrecarga térmica más prolongados y a temperaturas por encima de 200°C, sigue siendo insuficiente.

20 Para mejorar la capacidad de procesamiento de poliamidas parcialmente aromáticas del tipo PA 9T, el documento US 2003/0023008 A1 propone mezclar poliamidas específicas con una proporción de carbono/amida de 7 hasta 12 en una concentración de 10 hasta 50% en peso. Mediante esta medida debe ser posible reducir claramente las temperaturas de transición vítrea y de cristalización de PA 9T, conservando la temperatura de fusión, con lo que resultan posibles temperaturas de moldeo más bajas y, por lo tanto, un calentamiento convencional de los moldes de moldeo por inyección. Como confirma el ejemplo comparativo CE5, sin embargo la mezcla de PA 9T con 20% en peso de PA 6 no se considera conveniente. Adicionalmente, no se hace mención de una estabilidad térmica mejorada frente a la poliamida parcialmente aromática.

30 El documento WO 2006/74934 A1 se refiere a masas de moldeo estabilizadas térmicamente, a base de una mezcla de poliamidas y un compuesto metálico de transición, que se pueden usar, por ejemplo, en el campo de motores de automóviles o en el sector eléctrico o electrónico. Esta mezcla de poliamidas está compuesta por al menos 50% en peso de una poliamida semicristalina o amorfa (a1), cuya temperatura de fusión o de transición vítrea es de al menos 200°C, y una segunda poliamida semicristalina o amorfa (a2), con una proporción C/N de 7 como máximo, cuya temperatura de fusión o de transición vítrea es al menos 20°C menor que la de (a1). El metal de transición preferido es hierro que, en los ejemplos, se utiliza como óxido de hierro. La poliamida (a2) preferida es PA 6. En los ejemplos se usan solamente las poliamidas alifáticas PA 46 y PA 46/6 como componentes de la mezcla, en combinación con 25% en peso de PA 6. Además, solamente la combinación de la estabilización con cobre y hierro exhibe una mejora de la resistencia térmica. Tal como muestran claramente los ejemplos comparativos A hasta E, por medio de la adición de PA 6 o PA 11 a PA 46 no se obtiene ninguna mejora de la resistencia térmica en comparación con una PA 46 estabilizada con cobre convencional.

40 El documento US 2009/0127740 A1 describe un procedimiento para la fabricación de una pieza compuesta por al menos dos partes que se adhieren entre sí, en la que al menos una parte está formada por una mezcla de poliamidas parcialmente aromáticas y alifáticas. En este caso, en la variante más preferida se mezclan 65 a 95% en peso de una poliamida parcialmente aromática (A) con 5 a 35% en peso de una poliamida alifática (B) con el fin de mejorar la adherencia de piezas termoplásticas moldeadas sucesivamente, fabricadas en base a masas de moldeo de poliamida parcialmente aromáticas. También se hace mención de PA 6, entre otras, como poliamida alifática y se introduce en el Ejemplo 1, en donde, sin embargo, se deben agregar poliolefinas específicamente modificadas. El componente (A) está compuesto en partes en peso iguales por PA 6T/DT y PA 6T/66 (D-2-metil-pentanodiamina). No se informa de una estabilidad térmica mejorada de estas masas de moldeo.

Compendio de la invención

50 La misión de la invención es poner a disposición masas de moldeo de poliamida a base de poliamidas semicristalinas, parcialmente aromáticas, a partir de las cuales sea posible fabricar preferiblemente piezas de construcción para la industria del automóvil, así como para el sector eléctrico/electrónico, que se distingan especialmente por una elevada resistencia al envejecimiento térmico a temperaturas de al menos 180°C, en particular a temperaturas mayores de 200°C, y por una elevada resistencia a la deformación térmica, en especial mayor que 220°C (HDT A) y, de forma especialmente preferida, mayor que 240°C (HDT A). Por buena resistencia al envejecimiento térmico se entiende en este documento la conservación de la resistencia a la rotura y el alargamiento

a la rotura, después de un almacenamiento de 2.500 horas a 220°C, comparadas con los valores iniciales en porcentajes de 50% o 40% y, después del almacenamiento durante 2.500 horas a 180°C, en comparación con los valores iniciales, en porcentajes de 60% o 50%. Al mismo tiempo, las piezas de construcción deben tener una solidez/rigidez suficiente a temperaturas más altas, especialmente a temperaturas mayores que 100°C.

5 Esta misión se resuelve por masas de moldeo de poliamida con la siguiente composición:

(A) 27-84,99% en peso de una mezcla de poliamidas formada por:

(A1) al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática, con un punto de fusión en el intervalo de 255 a 330°C,

10 (A2) al menos una poliamida que contiene caprolactama, que se diferencia de la poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), con un contenido de caprolactama de al menos 50% en peso,

en la que el contenido total de caprolactama, es decir, la suma de la caprolactama presente en la poliamida (A1) y en la poliamida (A2), es de 22 a 30% en peso, con respecto a la mezcla de poliamidas,

(B) 15-65% en peso de al menos un agente de carga y de refuerzo,

(C) 0,01-3,0% en peso de al menos un estabilizador térmico,

15 (D) 0-5,0% en peso de al menos un aditivo,

en la que la suma de los componentes (A) a (D) es de 100% en peso y a la masa de moldeo de poliamida no se agregan sales metálicas ni óxidos metálicos de un metal de transición de los grupos VB, VIB, VIIB u VIIIB del sistema periódico de elementos.

20 Adicionalmente, la masa de moldeo según la invención está exenta preferiblemente de metales de transición de los grupos VB, VIB, VIIB u VIIIB del sistema periódico de elementos. Es decir, a la masa de moldeo no se agrega ninguno de tales metales de transición o compuestos de metales de transición.

25 Las masas de moldeo según la invención se distinguen, sorprendentemente, por su buena resistencia al envejecimiento térmico durante periodos de tiempo prolongados. De manera particular, su resistencia a la rotura, después de 2.500 horas, es $\geq 50\%$ (determinada como la diferencia de los valores de resistencia a la rotura según la Norma ISO 527 en el momento inicial cero y al final del almacenamiento a 220°C). Simultáneamente, las masas de moldeo según la invención sólo se reblandecen a temperaturas altas y tienen una resistencia a la deformación térmica (HDT A) de al menos 240°C.

30 Según la invención, se usa como componente (A1) de la mezcla de poliamidas o de la matriz de poliamida A una poliamida parcialmente aromática y, al mismo tiempo, semicristalina, con un punto de fusión en el intervalo de 255 a 330°C. El punto de fusión de las poliamidas depende esencialmente del peso molecular o de la viscosidad intrínseca de las poliamidas, aunque está mucho más condicionado por la composición química, a través de la elección de los monómeros correspondientes. De esta forma, las poliamidas que se pueden utilizar para la invención pueden variar dentro de un amplio intervalo, con la condición de que su punto de fusión esté comprendido en el intervalo mencionado anteriormente. Los puntos de fusión de las correspondientes poliamidas parcialmente aromáticas y
35 semicristalinas son parámetros convencionales tabulados para las respectivas poliamidas, si bien se pueden determinar por medio de ensayos sencillos.

40 Por poliamida que contiene caprolactama se entiende, según la invención, una poliamida fabricada por polimerización de caprolactama o copolimerización / policondensación de caprolactama con otros monómeros. El polímero que contiene caprolactama contiene al menos 50% en peso de unidades de repetición derivadas de caprolactama.

45 Para proporcionar a las masas de moldeo rellenas o reforzadas una resistencia al envejecimiento térmico suficiente, se agrega a la poliamida semicristalina y parcialmente aromática una poliamida que contiene caprolactama, de manera que el contenido de caprolactama de la matriz de poliamida sea de 22 hasta 30, preferiblemente 23 hasta 29 y, de forma especialmente preferida, de 24 hasta 28% en peso. Una concentración mayor de caprolactama no mejora de manera esencial la resistencia al envejecimiento térmico, pero reduce fuertemente la resistencia a la deformación térmica de las masas de moldeo, así como la solidez a temperaturas elevadas. Por debajo de una concentración de caprolactama de 22% en peso, con respecto a la suma de las poliamidas (A1) y (A2), no resulta posible garantizar la resistencia al envejecimiento térmico.

En una masa de moldeo de poliamida preferida según la invención, la mezcla de poliamida A está formada por

50 (A1) 70-78% en peso de al menos una poliamida semicristalina y parcialmente aromática, con un punto de fusión en el intervalo de 255 - 330°C, y

(A2) al menos una poliamida que contiene caprolactama, con un contenido de caprolactama de al menos 50% en peso, en la que el componente (A1) está exento de caprolactama y ácido aminocaproico, es decir, no contiene unidades de repetición derivadas de los mismos.

5 Se mantienen los restantes parámetros o contenidos citados en los otros compuestos.

Las masas de moldeo de poliamida según la invención contienen 27 hasta 84,99% en peso, preferiblemente 30 hasta 79,9% en peso y, de forma especialmente preferida, 35 hasta 70% en peso de una matriz de poliamida compuesta por poliamidas semicristalinas, parcialmente aromáticas, con un punto de fusión de 255 hasta 330°C (A1), y poliamidas diferentes de (A1) a base de caprolactama (A2).

10 El componente de poliamida (A2) está formado por al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso y, de manera especialmente preferida, por al menos 70% en peso de caprolactama. El componente de poliamida (A2) es, preferiblemente, una poliamida semicristalina alifática.

En este caso, el contenido total de caprolactama, es decir, la suma de la caprolactama contenida en la poliamida (A1) y la poliamida (A2), es de 22 hasta 30% en peso, preferiblemente 23 hasta 29% en peso y, de forma especialmente preferida, 24 hasta 28% en peso, con respecto a la mezcla de poliamidas de (A1) y (A2).

15 Preferiblemente, la masa de moldeo según la invención está exenta de poliolefinas y, en particular, exenta de copolímeros de polietileno- α -olefina.

Componente (A1)

20 En el caso del componente (A1) se trata de poliamidas semicristalinas, parcialmente aromáticas que, preferiblemente, poseen una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 90 hasta 140°C, preferiblemente en el intervalo de 110 hasta 140°C y, especialmente, en el intervalo de 115 hasta 135°C.

El punto de fusión de la poliamida (A1) se encuentra en el intervalo de 255 hasta 330°C, preferiblemente en el intervalo de 270 hasta 325°C y, especialmente, en el intervalo de 280 hasta 320°C.

En este sentido, las poliamidas semicristalinas y parcialmente aromáticas preferidas se preparan a partir de

25 a) 30 hasta 100% en moles, en especial 50 hasta 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido naftaleno dicarboxílico, así como 0 hasta 70% en moles, en especial 0 hasta 50% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 6 hasta 12 átomos de carbono, y/o 0 hasta 70% en moles, especialmente 0 hasta 50% en peso de al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 hasta 20 átomos de carbono, y/o 0 hasta 50% en moles de ácido isoftálico, con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,

30 b) 80 hasta 100% en moles de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente con 6 hasta 12 átomos de carbono, así como 0 hasta 20% en moles de al menos una diamina cicloalifática, preferiblemente con 6 hasta 20 átomos de carbono, y/o 0 hasta 20% en moles de al menos una diamina aralifática tal como, por ejemplo, PACM, MACM, IPDA, MXDA y PXDA, con respecto a la cantidad total de diaminas, así como, eventualmente

35 c) ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas, cada uno con 6 hasta 12 átomos de carbono.

Según una forma de realización preferida, la poliamida parcialmente aromática del componente (A1) se forma en base a al menos 30% en moles, en especial al menos 50% en moles de ácido tereftálico y al menos 80% en moles de diaminas alifáticas con 4 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente con 6 a 12 átomos de carbono y, eventualmente, otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, así como lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos. Como restantes ácidos dicarboxílicos aromáticos se pueden usar, además de ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido naftaleno dicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos adicionales, que se pueden usar además de ácido tereftálico, poseen 6 hasta 36 átomos de carbono y se utilizan en una proporción de 70% en moles como máximo, en especial en una proporción de 50% en moles como máximo, con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos.

45 Además, es preferible que los citados ácidos dicarboxílicos aromáticos de la poliamida parcialmente aromática del componente (A1) estén seleccionados del grupo: ácido tereftálico, ácido isoftálico, así como sus mezclas.

Según otra forma de realización preferida, los citados ácidos dicarboxílicos, por ejemplo alifáticos, de la poliamida parcialmente aromática del componente (A1), que se pueden usar además de ácido tereftálico, se seleccionan del grupo de ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasídico, ácido tetradecanodioico, diácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico y dímero del ácido graso (C36). Entre los ácidos dicarboxílicos se prefieren ácido adípico, ácido

sebácico, ácido dodecanodioico, ácido isoftálico o una mezcla de estos tipos de ácidos dicarboxílicos, en especial ácido adípico y ácido isoftálico y, en particular, ácido adípico solo.

Según otra forma de realización preferida, las diaminas alifáticas citadas de la poliamida parcialmente aromática del componente (A1) se seleccionan del grupo 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, metil-1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, o una mezcla de tales diaminas, en donde se prefieren 1,6-hexanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, o una mezcla de tales diaminas, siendo especialmente preferidas 1,6-hexanodiamina y 1,10-decanodiamina. Además las diaminas alifáticas se pueden sustituir con diaminas cicloalifáticas y/o aralifáticas, en una concentración de 0 hasta 20% en moles, con respecto a la cantidad total de diaminas.

De manera especialmente preferida, las poliamidas de alto punto de fusión pueden estar formadas por los siguientes componentes:

a) (A1a) Ácidos dicarboxílicos:

50 a 100% en moles de ácido tereftálico aromático y/o ácido naftaleno dicarboxílico, con respecto al contenido total de ácidos dicarboxílicos presentes,

0 a 50% en moles de un ácido dicarboxílico alifático, preferiblemente con 6 hasta 12 átomos de carbono, y/o un ácido dicarboxílico cicloalifático con, preferiblemente, 8 hasta 20 átomos de carbono, y/o ácido isoftálico;

b) (A1b) Diaminas:

80 a 100% en moles de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente con 6 hasta 12 átomos de carbono, con respecto al contenido total de diaminas presentes,

0 a 20% en moles de diaminas cicloalifáticas, preferiblemente con 6 hasta 20 átomos de carbono, y/o diaminas aralifáticas tales como, por ejemplo, PACM, MACM, IPDA, MXDA y PXDA,

en donde en las poliamidas de alto punto de fusión, el contenido porcentual en moles de ácidos dicarboxílicos equivale a 100%, y el contenido porcentual en moles de diaminas equivale a 100% y, eventualmente,

c) (A1c) Ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas, que contienen lactamas con preferiblemente 6 hasta 12 átomos de carbono, y/o ácidos aminocarboxílicos con preferiblemente 6 hasta 12 átomos de carbono.

Mientras que los componentes (A1a) y (A1b) se utilizan ampliamente de forma equimolar, la concentración de (A1c) alcanza como máximo 20% en peso, preferiblemente como máximo 15% en peso y, de forma especialmente preferida, un máximo de 12% en peso, con respecto en todos los casos a la suma de (A1a) hasta (A1c).

Además de los componentes (A1a) y (A1b) usados de manera ampliamente equimolar, se pueden usar ácidos dicarboxílicos (A1a) o diaminas (A1b) para regular la masa molar o para compensar las pérdidas de monómeros durante la fabricación de poliamidas, de modo que, en su totalidad, puede predominar la concentración de un componente (A1a) o (A1b).

Ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos apropiados son los ácidos cis- y/o trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílicos y/o los ácidos cis- y/o trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílicos (CHDA).

Las diaminas alifáticas mencionadas anteriormente, de uso obligatorio, se pueden sustituir en cantidades subordinadas de no más de 20% en moles, preferiblemente de no más de 15% en moles y, en especial, de no más de 10% en moles, con respecto a la cantidad total de diaminas, con otras diaminas. Como diaminas cicloalifáticas se pueden utilizar, por ejemplo, ciclohexano-diamina, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano (BAC), isoforondiamina, norbornano-dimetilamina, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano (PACM), 2,2'-(4,4'-diamino-diciclohexil)-propano (PACP) y 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano (MACM). Como diaminas aralifáticas pueden citarse m-xilileno-diamina (MXDA) y p-xilileno-diamina (PXDA).

Además de los ácidos dicarboxílicos y diaminas descritos, se pueden usar también lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos como componentes formadores de poliamida (componente A1c). Compuestos adecuados son, por ejemplo, caprolactama (CL), ácido α,ω -aminocaproico, ácido α,ω -aminononanoico, ácido α,ω -aminodecanoico (AUA), laurilactama (LL) y ácido α,ω -aminododecanoico (ADA). La concentración de los ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas usados junto con los componentes (A1a) y (A1b) es, como máximo, de 20% en peso, preferiblemente como máximo de 15% en peso y, de forma especialmente preferida, como máximo de 12% en peso, con respecto a la suma de los componentes (A1a) hasta (A1c). Se prefieren de manera especial lactamas o α,ω -aminoácidos con 4, 6, 7, 8, 11 o 12 átomos de C. Estas son las lactamas pirrolidin-2-ona (4 átomos de C), ϵ -caprolactama (6 átomos de

C), enantolactama (7 átomos de C), caprilolactama (8 átomos de C), laurilactama (12 átomos de C) o los α,ω -aminoácidos ácido 1,4-aminobutanoico, ácido 1,6-aminohexanoico, ácido 1,7-aminoheptanoico, ácido 1,8-aminooctanoico, ácido 1,11-aminoundecanoico y ácido 1,12-aminododecanoico.

En una forma de realización especialmente preferida, el componente A1 está libre de caprolactama o de ácido aminocaproico.

Para la regulación de la masa molar, la viscosidad relativa o de la capacidad de fluencia o del MVR (Índice de Fluidez Volumétrico), se pueden agregar a la preparación y/o al precondensado (antes de la post-condensación) reguladores en forma de ácidos monocarboxílicos o monoaminas. Ácidos monocarboxílicos o monoaminas alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos apropiados como reguladores son ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valerianoico, ácido caproico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido ciclohexanoico, ácido benzoico, ácido 3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propanoico, ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico, ácido 3-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propanoico, ácido 2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenciltio)-acético, ácido 3,3-bis-(3-terc-butil-4-hidroxifenil)-butanoico, butilamina, pentilamina, hexilamina, 2-etil-hexilamina, n-octilamina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, estearilamina, ciclohexilamina, 3-(ciclohexilamino)-propilamina, metil-ciclohexilamina, dimetil-ciclohexilamina, bencilamina, 2-feniletilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-amina, 1,2,2,6,6-pentametilpiperidin-4-amina, 4-amino-2,6-di-terc-butilfenol, entre otros. Los reguladores se pueden usar de manera individual o combinados. También se pueden utilizar otros compuestos monofuncionales como reguladores, capaces de reaccionar con un grupo amino o ácido, tales como anhídridos, isocianatos, halogenuros ácidos o ésteres. La cantidad habitualmente usada de regulador se encuentra entre 10 y 200 mmol por kg de polímero.

Las copoliamidas parcialmente aromáticas (A1) se pueden preparar mediante procedimientos en sí conocidos. Se describen procedimientos adecuados en diferentes referencias bibliográficas y, a continuación, se ofrecen algunos de los procedimientos posibles, analizados en la bibliografía de patentes; en la descripción de la presente invención se incluye expresamente la descripción del contenido de los documentos mencionados seguidamente en relación con el procedimiento para la fabricación de la copoliamida del componente (A) de la presente invención: documentos DE-A-19513940, EP-A-0976774, EP-A-0129195, EP-A-0129196, EP-A- 0299444, US 4.831.106, US 4.607.073, DE-A-1495393 y US 3.454.536.

Representantes concretos de las poliamidas (A1) según la invención son: PA 4T/4I, PA 4T/6I, PA 5T/5I, PA 6T/6, PA 6T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/66, 6T/610, 6T/612, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 10T/10I, PA 10T/106, PA 10T/12, PA 10T/11, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/10T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, así como sus mezclas, siendo especialmente preferida la poliamida parcialmente aromática del componente (A) seleccionada del grupo de: PA 6T/6I, PA 6T/66, PA 6T/10T, PA 6T/10T/6I, así como sus mezclas. Se prefieren las poliamidas (A1) que contienen unidades 6T, en especial al menos 10% en peso de unidades 6T.

Por lo tanto, como poliamidas (A1) de alto punto de fusión se prefieren según la invención en particular las siguientes copoliamidas parcialmente aromáticas:

- Poliamida 6T/6I semicristalina con 50 hasta 80% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 20 hasta 50% en moles de unidades de hexametilenisoftalamida;
- Poliamida 6T/6I semicristalina con 55 hasta 75% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 25 hasta 45% en moles de unidades de hexametilenisoftalamida;
- Poliamida 6T/6I semicristalina con 62 hasta 73% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 25 hasta 38% en moles de unidades de hexametilenisoftalamida;
- Poliamida 6T/6I semicristalina con 70% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 30% en moles de unidades de hexametilenisoftalamida;
- Poliamida 6T/66 semicristalina con 30 hasta 80% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 20 hasta 70% en moles de unidades de hexametilenadipamida;
- Poliamida 6T/66 semicristalina con 50 hasta 70% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 30 hasta 50% en moles de unidades de hexametilenadipamida;
- Poliamida 6T/66 semicristalina con 50 hasta 60% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 40 hasta 50% en moles de unidades de hexametilenadipamida;
- Poliamida 6T/66 semicristalina con 55 hasta 60% en moles de unidades de hexametilentereftalamida y 40 hasta 45% en moles de unidades de hexametilenadipamida;

- Poliamida semicristalina preparada a partir de al menos 50% en moles de ácido tereftálico y 50% en moles como máximo de ácido isoftálico, así como una mezcla de al menos dos diaminas, seleccionadas del grupo de hexametilendiamina, nonanodiamina, metil-octanodiamina y decanodiamina;
- 5 • Poliamida semicristalina preparada a partir de al menos 70% en moles de ácido tereftálico y 30% en moles como máximo de ácido isoftálico, así como una mezcla de hexametilendiamina y dodecanodiamina;
- Poliamida semicristalina preparada a partir de al menos 50% en moles de ácido tereftálico y 50% en moles como máximo de ácido dodecanodioico, así como una mezcla de al menos dos diaminas, seleccionadas del grupo de hexametilendiamina, nonanodiamina, metil-octanodiamina y decanodiamina;
- 10 • Poliamida 6T/10T semicristalina con 10 hasta 60% en moles, preferiblemente 10 hasta 40% en moles de unidades de hexametilentereftalamida (6T), y 40 hasta 90% en moles, preferiblemente 60 hasta 90% en moles de unidades de decametilentereftalamida (10T);
- Poliamida 6T/10T/6I semicristalina con 50 hasta 90% en moles, preferiblemente 50 a 70% en moles de unidades de hexametilentereftalamida (6T), y 5 hasta 45% en moles, preferiblemente 10 a 30% en moles de unidades de hexametenisofaltalamida (6I), y 5 hasta 45% en moles, preferiblemente 20 a 40% en moles de unidades de decametilentereftalamida (10T);
- 15 • Poliamida 6T/6I/6 semicristalina con 60 hasta 85% en moles de unidades de hexametilentereftalamida (6T), y 15 hasta 40% en moles de unidades de hexametenisofaltalamida (6I), que contiene adicionalmente 5 a 15% en peso de caprolactama.

20 La poliamida semicristalina parcialmente aromática (A1) tiene una viscosidad en solución η_{rel} , medida según la norma DIN EN ISO 307 en soluciones de 0,5 g de polímero en 100 ml de m-cresol, a una temperatura de 20°C, de 2,6 como máximo, preferiblemente de 2,3 como máximo y, en especial, de 2,0 como máximo. Se prefieren las poliamidas (A1) con una viscosidad en solución η_{rel} en el intervalo de 1,45 hasta 2,3, especialmente en el intervalo de 1,5 hasta 2,0 o de 1,5 hasta 1,8.

25 Las poliamidas (A1) según la invención se pueden preparar en plantas de policondensación habituales, siguiendo el proceso secuencial de precondensado y post-condensación. Para la policondensación, se utilizan preferiblemente en la regulación de la viscosidad los reguladores de cadena descritos. Además, la viscosidad se puede ajustar mediante el empleo de un exceso de diamina o diácido.

Componente (A2)

30 En el caso del componente (A2) se trata de poliamidas que contienen caprolactama, con un contenido de caprolactama de al menos 50% en peso, preferiblemente de al menos 60% en peso y, de forma especialmente preferida, de al menos 70% en peso. De manera especial, en el caso de (A2) se trata de poliamida PA 6.

En el caso de que el componente (A2) sea un copolímero, los comonómeros preferidos para (A2), usados además de caprolactama, son, por una parte, combinaciones de diaminas y ácidos dicarboxílicos, usados preferiblemente de forma equimolar o prácticamente equimolar y, por otra parte, lactamas y ácidos aminocarboxílicos.

35 Diaminas apropiadas son, en particular, las diaminas alifáticas ramificadas o lineales con 4 hasta 18 átomos de C. Ácidos dicarboxílicos adecuados son ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, con 6 hasta 36 átomos de carbono.

40 Según una primera forma de realización preferida, una diamina C4-C18 es una diamina seleccionada del grupo de 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 2-metil-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, metil-1,8-octanodiamina, 2,2,4-trimetil-hexanodiamina, 2,4,4-trimetil-hexanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,13-tridecanodiamina, 1,14-tetradecanodiamina, 1,15-pentadecanodiamina, 1,16-hexadecanodiamina, 1,17-heptadecanodiamina, 1,18-octadecanodiamina, 4,4'-diaminod ciclohexil-metano (PACM), 2,2-(4,4'-diaminod ciclohexil)-propano (PACP), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminod ciclohexil-metano (MACM), m-xililendiamina, p-xililendiamina o una mezcla de estas clases de diaminas, en donde se prefieren 1,6-hexanodiamina y 1,10-decanodiamina y, de manera especial, se prefiere 1,6-hexanodiamina sola.

45 Ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados son ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido brasídico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido hexadecanodioico, ácido octadecanodioico y dímero del ácido graso (C36). Ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos apropiados son los ácidos cis y/o trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílicos y/o los ácidos cis y/o trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílicos (CHDA). Ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido naftaleno dicarboxílico. Entre los ácidos dicarboxílicos, se prefieren el ácido adípico, ácido sebácico, ácido

dodecanodioico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o una mezcla de estos ácidos dicarboxílicos, preferiblemente el ácido adípico y el ácido tereftálico y, de forma especial, se prefiere el ácido adípico solo.

Otros comonomeros preferidos para la poliamida (A2) son, eventualmente, lactamas o ácidos aminocarboxílicos con 7 hasta 12 átomos de carbono, prefiriéndose de manera especial laurilactama y ácido aminoláurico.

- 5 Poliamidas del tipo (A2) especialmente preferidas son copoliamidas fabricadas a partir de los monómeros caprolactama y laurilactama o caprolactama, hexanodiamina y ácido adípico, o caprolactama, hexanodiamina y ácido tereftálico, es decir, copoliamidas PA 6/12 o PA 6/66 o PA 6/6T o PA 6/12/66 o PA 6/66/610, cuyo contenido de caprolactama es de al menos 50% en peso.

- 10 La poliamida (A2) que contiene caprolactama tiene una viscosidad en solución η_{rel} , medida según la norma DIN EN ISO 307 en soluciones de 0,5 g de polímero disuelto en 100 ml de m-cresol a una temperatura de 20°C, dentro del intervalo de 1,6 hasta 3,0, preferiblemente en el intervalo de 1,7 hasta 2,5 y, en particular, en el intervalo de 1,8 hasta 2,2.

Componente (B)

- 15 De acuerdo con otra forma de realización preferida de las masas de moldeo de poliamida propuestas, los agentes de carga y de refuerzo del componente (B) son fibras, en especial fibras de vidrio y/o de carbono, usándose preferiblemente fibras cortas, preferiblemente de una longitud en el intervalo de 2 hasta 50 mm y un diámetro de 5 hasta 40 μm , y/o fibras sin fin ("rovings"), en donde se emplean en especial fibras con una superficie de sección transversal circular y/o no circular; en este último caso, la proporción de dimensiones entre el eje de la sección transversal principal con respecto al eje de la sección transversal secundaria es, en particular, >2 , preferiblemente en el intervalo de 2 hasta 8 y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 3 hasta 5.

- 25 En este caso, se utilizan preferiblemente fibras de vidrio con una superficie de sección transversal no circular y una proporción de dimensiones del eje de la sección transversal principal con respecto al eje de la sección transversal secundaria mayor que 2, preferiblemente de 2 hasta 8 y, en especial, de 3 hasta 5. Estas fibras de vidrio, denominadas planas, exhiben una superficie de sección transversal ovalada, elíptica, elíptica provista de estricción(es) (llamadas fibras de capullo ["Kokon" o "cocoon"]), rectangulares o prácticamente rectangulares.

Como fibras de vidrio cortas se utilizan preferiblemente fibras de vidrio planas según la invención, con una superficie de sección transversal no circular (vidrio cortado con una longitud de 0,2 hasta 20 mm, preferiblemente de 2 hasta 12 mm).

- 30 Una característica preferida adicional de las fibras de vidrio planas usadas consiste en que la longitud del eje principal de la sección transversal se encuentra, preferiblemente, dentro del intervalo de 6 hasta 40 μm , especialmente en el intervalo de 15 hasta 30 μm , y la longitud del eje secundario de la sección transversal está dentro del intervalo de 3 hasta 20 μm , en especial en el intervalo de 4 hasta 10 μm .

- 35 Para el refuerzo de las masas de moldeo según la invención se pueden usar también mezclas de fibras de vidrio con sección transversal circular y no circular, en donde predomina, preferiblemente, la parte de fibras de vidrio planas definidas anteriormente, es decir, representa más de 50% en peso de la masa total de fibras.

Si se pretende obtener masas de moldeo reforzadas con una buena capacidad de fluencia y una buena calidad superficial, especialmente en combinación con agentes ignífugos, las fibras de refuerzo se componen entonces, de forma preferiblemente predominante (es decir, por ejemplo, más de 80% en peso o, incluso, más de 90% en peso) de fibras de vidrio planas o, incluso, solamente de fibras de vidrio planas.

- 40 Las fibras de vidrio usadas según la invención como "roving" (componente de carga (B)) tienen un diámetro de 10 hasta 20 μm , preferiblemente de 12 hasta 18 μm , en donde la sección transversal de las fibras de vidrio puede ser redonda, ovalada, elíptica, prácticamente rectangular o rectangular.

- 45 De manera especialmente preferida, se utilizan las denominadas fibras de vidrio planas, con una proporción de los ejes de la sección transversal de 2 hasta 5. En especial, se usan según la invención fibras de vidrio E. No obstante, se pueden usar todas las restantes clases de fibras de vidrio tales como, por ejemplo, fibras de vidrio A, C, D, M, S y R, o cualquier mezcla de estas, o mezclas con fibras de vidrio E.

Las masas de moldeo reforzadas con fibras largas muestran mayores tenacidades y, por lo tanto, propiedades semejantes a las del metal cuando, en lugar de las fibras sin fin convencionales con un diámetro de 15 hasta 19 μm , se usan fibras con un diámetro de 10 hasta 14 μm y, en especial, las que tienen un diámetro de 10 hasta 12 μm .

- 50 Las masas de moldeo de poliamida según la invención se pueden fabricar mediante procedimientos conocidos para la fabricación de granulados en forma de bastoncillos reforzados con fibras largas, especialmente por

procedimientos de pultrusión, en los que la hebra de fibra sin fin (*roving*) se embebe por completo en la masa fundida del polímero y, a continuación, se enfría y se corta.

El granulado en forma de bastoncillo reforzado con fibras largas obtenido de este modo, que posee preferiblemente una longitud de granulado de 3 hasta 25 mm, en especial de 4 hasta 12 mm, se puede procesar con el procedimiento de procesamiento habitual tal como, por ejemplo, moldeo por inyección o prensado, para dar piezas de moldeo.

Las fibras de carbono sin fin usadas en el procedimiento de pultrusión tienen un diámetro de 5 hasta 10 μm , preferiblemente de 6 hasta 8 μm . Para mejorar la unión a matriz y la manipulación de fibras, se pueden recubrir las fibras con capas químicamente diferentes tal como se conoce en el estado de la técnica para las fibras de vidrio y de carbono.

La propia fibra de vidrio, independientemente de la forma de la superficie de la sección transversal y de la longitud de la fibra, se puede seleccionar, en este caso, del grupo de fibras de vidrio E, fibras de vidrio A, fibras de vidrio C, fibras de vidrio D, fibras de vidrio M, fibras de vidrio S y/o fibras de vidrio R, siendo preferidas las fibras de vidrio E.

Como agentes de carga y de refuerzo del componente (B) se pueden usar también cargas en forma de partículas, o una mezcla de fibras y cargas en forma de partículas. En este sentido como cargas en forma de partículas se pueden usar preferiblemente cargas minerales a base de silicatos laminares, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio macizas o huecas o vidrio triturado, compuestos metálicos permanentemente magnéticos o magnetizables y/o aleaciones de las mezclas respectivas. Las cargas pueden ser también de superficie tratada.

En las masas de moldeo según la invención se puede usar como silicatos laminares, por ejemplo, caolines, serpentinas, talco, mica, vermiculitas, illitas, esmectitas, montmorillonita, hectorita, hidróxidos dobles o mezclas de los mismos. Los silicatos laminares pueden estar tratados en superficie o también no tratados.

Componente (C)

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención contienen como componente (C) 0,01 hasta 3% en peso, preferiblemente 0,02 hasta 2% en peso, y de forma especialmente preferida, 0,1 hasta 1,5% en peso de al menos un estabilizador térmico.

En una forma de realización preferida, los estabilizadores térmicos se seleccionan del grupo consistente en

- Compuestos de cobre mono- o bivalente, por ejemplo sales de cobre mono- o bivalente con ácidos inorgánicos u orgánicos o fenoles mono- o bivalentes, óxidos de cobre mono- o bivalente, o compuestos complejados de sales de cobre con amoníaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferiblemente sales de Cu (I) o Cu (II) de hidrácidos halogenados, de ácido cianhídrico, o las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos. Se prefieren, de manera particular, los compuestos de cobre monovalente CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O, así como los compuestos de cobre bivalente CuCl₂, CuSO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II). Si se utiliza un compuesto de cobre, la cantidad de cobre representa preferiblemente 0,003 hasta 0,5, en especial 0,005 hasta 0,3 y, de forma especialmente preferida, 0,01 hasta 0,2% en peso, con respecto a la suma de componentes (A) a (D).

Los compuestos de cobre están disponibles en el comercio o su fabricación es conocida por el experto en la técnica. El compuesto de cobre se puede utilizar como tal o en forma de concentrados. Por concentrado se entiende un polímero, preferiblemente de la misma naturaleza química que el componente (A1) o (A2), que contiene la sal de cobre en concentración elevada. El empleo de concentrados es un procedimiento habitual y se usa de manera especialmente frecuente cuando se deben suministrar cantidades muy reducidas de una sustancia. De forma ventajosa, los compuestos de cobre se utilizan en combinación con otros halogenuros metálicos, en particular, halogenuros alcalinos tales como NaI, KI, NaBr, KBr, en donde la proporción molar de halogenuro metálico con respecto al halogenuro de cobre es de 0,5 hasta 20, preferiblemente 1 hasta 10 y, de manera especialmente preferida, de 3 a 7.

- Estabilizadores basados en aminas secundarias aromáticas, en donde estos estabilizadores están presentes preferiblemente en una cantidad de 0,2 hasta 2, preferiblemente de 0,2 a 1,5% en peso;
- Estabilizadores basados en fenoles estéricamente impedidos, en donde estos estabilizadores están presentes preferiblemente en una cantidad de 0,1 hasta 1,5, preferiblemente de 0,2 a 1% en peso, y
- Fosfitas y fosfonitas, así como
- Mezclas de los estabilizadores citados anteriormente.

Ejemplos especialmente preferidos de estabilizadores que se pueden usar según la invención, basados en aminas secundarias aromáticas, son aductos de fenilendiamina con acetona (Naugard A), aductos de fenilendiamina con linoleno, Naugard 445, N,N'-dinaftil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-ciclohexil-p-fenilendiamina o mezclas de dos o más de ellos.

- 5 Ejemplos preferidos de estabilizadores a base de fenoles estéricamente impedidos que se utilizan según la invención son N,N'-hexametilen-bis-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionamida, éster glicólico de ácido bis-(3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terc-butilfenil)-butanoico), propionato de 2,1'-tio-etil-bis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), 4,4'-butiliden-bis-(3-metil-6-terc-butilfenol), propionato de trietilenglicol-3-(3-terc-butil-4-hidrox-5-metilfenilo), o mezclas de dos o más de estos estabilizadores.
- 10 Fosfitas y fosfonitas preferidas son trifenilfosfita, difenilalquilfosfita, fenildialquilfosfita, tris-(nonilfenil)-fosfita, trilaurylfosfita, trioctadecilfosfita, diestearil-pentaeritritol-difosfita, tris-(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfita, diisodecil-pentaeritritol-difosfita, bis-(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritritol-difosfita, bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol-difosfita, diisodecil-oxipentaeritritol-difosfita, bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol-difosfita, bis-(2,4,6-tris-(terc-butilfenil))-pentaeritritol-difosfita, triestearilsorbitol-trifosfita, tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonita, 6-isooctiloxi-2,4,6,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz-[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-metilfosfita y bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-etilfosfita. De forma especial, se prefieren tris-[2-terc-butil-4-tio-(2'-metil-4'-hidrox-5'-terc-butil)-fenil-5-metil]-fenilfosfita y tris-(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfita (Hostanox® PAR24; producto comercializado por la Compañía Clariant, Basilea).
- 20 Una forma de realización preferida del estabilizador térmico está compuesta por la combinación de estabilizadores térmicos orgánicos (en particular, Hostanox PAR 24 e Irganox 1010), un epóxido basado en bisfenol A (en particular, Epikote 1001) y una estabilización cúprica a base de CuI y KI. Una mezcla estabilizadora disponible en el comercio, compuesta por estabilizadores orgánicos y epóxidos, es por ejemplo Irgatec NC66, de Ciba Spez. GmbH. Se prefiere de forma especial una estabilización térmica basada exclusivamente en CuI y KI. Además de la adición de
- 25 cobre o compuestos de cobre, se excluye el uso de otros compuestos de metales de transición, especialmente sales metálicas u óxidos metálicos de los grupos VB, VIB, VIIB u VIIIB del sistema periódico de elementos. Adicionalmente, a las masas de moldeo según la invención no se agrega, preferiblemente, ningún metal de transición de los grupos VB, VIB, VIIB u VIIIB del sistema periódico de elementos tales como, por ejemplo, polvo de hierro o acero.

Componente (D)

- 30 Las masas de moldeo según la invención pueden contener otros aditivos (D) tales como, por ejemplo, elementos del grupo de los protectores de la luz, estabilizadores UV, absorbentes UV o bloqueadores de UV, lubricantes, colorantes, agentes de nucleación, pigmentos metálicos, antiestáticos, aditivos de conductividad, agentes de desmoldeo, blanqueadores ópticos o mezclas de los citados aditivos. Como antiestáticos, en las masas de moldeo según la invención se puede usar, por ejemplo, hollín y/o nanotubos de carbono. Sin embargo, el empleo de hollín
- 35 puede servir también para mejorar la coloración negra de la masa de moldeo. No obstante, la masa de moldeo también puede estar exenta de pigmentos metálicos.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar esta clase de masas de moldeo de poliamida. Adicionalmente, hace referencia a cuerpos moldeados fabricados mediante el uso de esta clase de masas de moldeo de poliamida.

40 Aplicaciones

Además, la invención se refiere a usos de piezas moldeadas que están compuestas, el menos en parte, por esta clase de masas de moldeo de poliamida.

- En la industria del automóvil cabe citar, a modo de ejemplo: tapas de culata, cubiertas de motor, alojamiento para el sistema de refrigeración del aire de admisión, tapas del sistema de refrigeración del aire de admisión, tubos de aspiración, en especial colectores de admisión, conectores, ruedas dentadas, ventiladores, recipientes de líquido refrigerante, carcasas o partes de carcasas de intercambiadores de calor, refrigerador del líquido refrigerante, refrigerador del aire de admisión, termostatos, bombas de agua, radiador, piezas de sujeción. En el campo de la electricidad/electrónica, estos usos comprenden, por ejemplo, piezas de placas conductoras, carcasas, láminas, conducciones, interruptores, distribuidores, relés, resistencias, condensadores, bobinas, lámparas, diodos, LEDs,
- 45 transistores, conectores, reguladores, memorias y sensores. En las reivindicaciones dependientes se recogen otras formas de realización.

Descripción de las realizaciones preferidas

A continuación, la invención se describirá usando ejemplos de realización específicos, comparándola con los sistemas menos eficientes del estado de la técnica. Los ejemplos de realización ofrecidos a continuación sirven

como apoyo de la invención y para poner de manifiesto las diferencias con respecto al estado de la técnica, pero en ningún caso limitarán el objeto general de la invención, el cual se define en las reivindicaciones de la patente.

Ejemplos B1 hasta B5 y Ejemplos comparativos V1 hasta V9:

- 5 Las masas de moldeo de las composiciones descritas en las Tablas 1 y 2 se preparan en una extrusora de doble husillo de la Compañía Werner y Pfleiderer, Tipo ZSK25. Los granulados de poliamida, junto con los aditivos, se alimentan en la zona de entrada, en tanto que las fibras de vidrio se agregan a la masa fundida del polímero a través de la toma de entrada 3 de las unidades de carcasa, antes de la boquilla. La temperatura de la carcasa se ajustó de forma gradual hasta 330°C. A 150 hasta 200 rpm se alcanzó un rendimiento de 10 kg. Después de enfriar las cuerdas en un baño de agua y tras la granulación y el secado a 120°C durante 24 horas, se midieron las propiedades del granulado.

Seguidamente, los compuestos se inyectan con una máquina de moldeo por inyección Arburg Allrounder 320-210-750, a temperaturas de cilindro de 325°C hasta 340°C de las zonas 1 a 4, y a una temperatura del molde de 130°C en probetas de ensayo ISO.

- 15 La Figura 1 muestra el resultado del almacenamiento térmico a 250°C. La tensión de rotura de los cuerpos moldeados, fabricados a partir de la masa de moldeo (B1) según la invención, se mantiene prácticamente constante después de un periodo de almacenamiento de 500 horas, en tanto que el alargamiento a la rotura de los cuerpos moldeados, fabricados con la masa de moldeo del Ejemplo comparativo V1, se reduce, después de 500 horas de almacenamiento a 250°C, a 50% del valor inicial.

Poliamidas utilizadas:

- 20 PA 6T/66: Copoliamida formada a partir de los monómeros ácido tereftálico, ácido adípico y 1,6-hexanodiamina, con una proporción molar de ácido tereftálico frente a ácido adípico de 55 a 45 y una viscosidad relativa en solución de 1,60.

PA 6: Grilon A28 con una viscosidad relativa en solución de 1,86 (EMS-CHEMIE AG).

- 25 PA 6/12: Copoliamida formada por los monómeros caprolactama y laurilactama, con un contenido de caprolactama de 75% en peso y una viscosidad relativa de 1,90.

PA 1010: Homopoliamida formada por los monómeros 1,10-decanodiamina y ácido sebácico, con una viscosidad relativa de 1,95.

PA 46: Homopoliamida formada por los monómeros 1,4-butanodiamina y ácido adípico, con una viscosidad relativa de 1,88.

Tabla 1

	Unidad	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9
Composición										
PA 6T/66	% en peso	68,28	67,78	64,28	60,28	54,28	44,28	50,56	51,28	
PA 46	% en peso									50,78
PA 6	% en peso			4	8,00	14	24	16,90		17
PA 1010	% en peso								17,0	
Contenido de CLM con respecto al total de poliamida	%	0,0	0,0	5,9	11,7	20,5	35,1	25,0	0,0	25,1
Caolín	% en peso	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28		0,28	0,28
Estabilizador de cobre	% en peso	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,74	0,24	0,74
Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃)	% en peso		0,5					0,60		
Fibras de vidrio	% en peso	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Masterbatch negro	% en peso	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Almacenamiento térmico a 180°C / 2.500 horas										
Módulo E de tracción	MPa	11.020	10.900	10.790	10.320	10.600	10.700	11.100	10.900	n.d.
Resistencia a la rotura	MPa	91	90	87	102	110	135	132	99	n.d.
Conservación de resistencia a la rotura	%	50	53	47	60	65	75	69	52	n.d.
Alargamiento a la rotura	%	0,9	0,9	1,1	1,1	1,3	1,7	1,5	1,0	n.d.
Conservación del alargamiento a la rotura	%	39	41	41	44	52	59	58	38	n.d.
Almacenamiento térmico a 220°C / 2.500 horas										
Módulo E de tracción	MPa	t.f.	t.f.	6.730	9.300	10.800	10.950	11.300	t.f.	t.f.
Resistencia a la rotura	MPa	t.f.	t.f.	32	67	80	130	120	t.f.	t.f.
Conservación de resistencia a la rotura	%	0	0	17	40	27	72	63	0	0
Alargamiento a la rotura	%	t.f.	t.f.	0,6	0,8	0,8	1,5	1,2	t.f.	t.f.
Conservación del alargamiento a la rotura	%	0	0	26	30	32	52	46	0	0

Propiedades mecánicas a 23°C										
Módulo E de tracción	MPa	10.570	10.000	10.600	9.440	10.200	9.980	10.600	10.770	8.100
Resistencia a la rotura	MPa	182	169	185	169	170	180	190	189	158
Alargamiento a la rotura	%	2,3	2,2	2,7	2,5	2,5	2,9	2,6	2,6	3,1
Resistencia al choque	kJ/m ²	51	33	45	40	45	60	48	53	59
Resistencia al choque en probeta entallada	kJ/m ²	8,4	4,8	8,0	7,6	8,0	8,8	7,8	8,7	7,9
Propiedades mecánicas a 220°C y Resistencia a la Deformación Térmica HDT A/ HDT C										
Módulo E de tracción	MPa	2.650	n.d.	2.600	1.520	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Resistencia a la rotura	MPa	58	n.d.	54	30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alargamiento a la rotura	%	9,1	n.d.	9,0	8,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
HDT A	°C	>280	>280	>280	280	262	215	256	197	>280
HDT C	°C	178	180	176	174	172	135	170	133	n.d.

Tabla 1: Composición y propiedades de los compuestos de los Ejemplos comparativos V1 a V9; todas las propiedades se midieron en seco. (Abreviaturas: t.f. = totalmente fragilizado; n.d. = no determinado).

Caolín:	Silicato de aluminio calcinado, recubierto con aminosilano
Masterbatch negro:	Masterbatch con 25% en peso de hollín en poliamida 66.
Estabilizador de cobre:	Mezcla de 14,3% en peso de yoduro de cobre (I) y 85,7% en peso de yoduro de potasio/estearato de calcio (98:2)
Irgatec NC 66:	Mezcla de estabilizadores térmicos de Ciba Spec. GmbH
Fibra de vidrio:	Vetrotex 995: Fibras de vidrio cortado con una longitud de 4,5 mm y un diámetro de 10 µm (sección transversal circular) de Owens Corning Fiberglas
Óxido de hierro:	Sicotrans Red, K2915, D ₅₀ = 400 nm (BASF)

Tabla 2

	Unidad	B1	B2	B3	B4	B5
Composición						
PA 6T/66	% en peso	51,28	50,78	47,78	51,28	47,78
PA 6	% en peso	17,00	17,00	20	16	
PA 6/12	% en peso					20,0
Contenido de CLM con respecto al total de poliamida	%	24,9	25,1	29,5	23,4	22,1
Caolín	% en peso	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Estabilizador de cobre	% en peso	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Irgatec NC 66	% en peso		0,5	0,5	1,0	0,5
Fibras de vidrio	% en peso	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Masterbatch negro	% en peso	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Almacenamiento térmico a 180°C / 2.500 horas						
Módulo E de tracción	MPa	11.060	11.140	10.980	11.150	10.560
Resistencia a la rotura	MPa	135	138	140	130	130
Conservación de resistencia a la rotura	%	69	70	72	67	69
Alargamiento a la rotura	%	1,5	1,5	1,7	1,6	1,6
Conservación del alargamiento a la rotura	%	58	54	61	57	62
Almacenamiento térmico a 220°C / 2.500 horas						
Módulo E de tracción	MPa	11.450	11.300	11.250	11.350	10.440
Resistencia a la rotura	MPa	130	126	135	125	105
Conservación de resistencia a la rotura	%	66	64	69	64	56
Alargamiento a la rotura	%	1,3	1,3	1,4	1,3	1,1
Conservación del alargamiento a la rotura	%	50	46	50	46	42
Propiedades mecánicas a 23°C						
Módulo E de tracción	MPa	10.550	10.530	10.300	10.560	10.600
Resistencia a la rotura	MPa	197	197	195	195	189
Alargamiento a la rotura	%	2,6	2,8	2,8	2,8	2,6
Resistencia al choque	kJ/m ²	49	47	50	45	47
Resistencia al choque en probeta entallada	kJ/m ²	8,2	8,2	8,3	8,0	8,8
Propiedades mecánicas a 220°C y Resistencia a la Deformación Térmica HDT A/ HDT C						
Módulo E de tracción	MPa	2.500	2.540	n.d.	2.600	n.d.
Resistencia a la rotura	MPa	41	43	n.d.	48	n.d.
Alargamiento a la rotura	%	9,7	9,2	n.d.	9,5	n.d.
HDT A	°C	258	255	245	260	244
HDT C	°C	170	169	160	172	152

5 Tabla 2: Composición y propiedades de los compuestos de los Ejemplos B1 a B5; todas las propiedades se midieron en seco. (Abreviaturas: t.f. = totalmente fragilizado, n.d. = no determinado).

Discusión de los resultados

10 En base a la Tabla 2, se observa que la adición de poliamidas que contienen caprolactama determina una mejora de la resistencia al envejecimiento térmico, especialmente a temperaturas elevadas (220°C). Al mismo tiempo, se conservan las propiedades mecánicas básicas. También la resistencia a la deformación térmica, expresada por la HDT A, se mantiene por encima de 240°C.

15 Por el contrario, la Tabla 1 pone de manifiesto que masas excesivamente reducidas de PA 6 (V1 a V5) no consiguen el efecto deseado, lo cual se evidencia por un reducido alargamiento a la rotura menor de 1% tras el almacenamiento (o un alargamiento a la rotura que no se puede medir debido a la completa fragilización) a 220°C. Cantidades mayores de caprolactama (V6) consiguen, de hecho, la deseada resistencia al envejecimiento térmico, pero no alcanzan una resistencia suficiente a la deformación térmica. Igualmente, el empleo de poliamidas que no contienen caprolactama como componente (A2) (V8), o de poliamidas alifáticas como componente (A1) (V9) da lugar a productos no satisfactorios. En las mezclas según la invención de poliamidas parcialmente aromáticas y poliamidas que contienen caprolactama, la estabilización adicional con óxido de hierro (V7) no produce una resistencia mejorada al envejecimiento térmico. Bajo las condiciones seleccionadas, se observó incluso una

resistencia al envejecimiento térmico ligeramente peor. Del mismo modo, las restantes mezclas de poliamidas que contienen óxido de hierro exhiben, con respecto a las mezclas de poliamidas según la invención, peores propiedades mecánicas.

- 5 En este sentido, sin embargo, resulta sorprendente comprobar que la enseñanza del documento WO 2006/074934 A1, que señala que en mezclas de poliamidas exclusivamente alifáticas sólo una combinación de estabilizadores que contienen cobre y hierro produce una clara mejoría de las propiedades mecánicas tras el almacenamiento térmico, no es aplicable a las composiciones de poliamidas parcialmente aromáticas, tal como lo demuestran los ejemplos.

Las mediciones se llevaron a cabo de acuerdo con las normas y en las probetas de ensayo siguientes.

- 10 Comportamiento térmico:

Punto de fusión, entalpía de fusión y temperatura de transición vítrea (T_g):

Norma ISO 11357-11-2

Granulado

- 15 Se llevó a cabo una calorimetría diferencial de barrido (DSC) con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Para la temperatura de transición vítrea (T_g) se indica la temperatura de inicio.

Viscosidad relativa:

La viscosidad relativa (η_{rel}) se determinó según la norma DIN EN ISO 307 en soluciones de 0,5 g de polímero disueltos en 100 ml de m-cresol, a una temperatura de 20°C.

Módulo E de tracción, resistencia a la rotura y alargamiento a la rotura:

- 20 Norma ISO 527, con una velocidad de tracción de 5 mm/min. Barra de tracción ISO, Norma: ISO/CD 3167, Tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm, temperatura 23°C.

Tenacidad al choque según Charpy:

Norma ISO 179/*eA

Barra de tracción ISO, Norma: ISO/CD 3167, tipo B1, 80 x 10 x 4 mm, temperatura 23°C

- 25 * 1 = no instrumental, 2 = instrumental.

HDT A (1,8 MPa) y HDT C (8 MPa):

Norma ISO 75

Barra de choque ISO: 80 x 10 x 4 mm

- 30 Almacenamiento térmico a 180°C/220°C/250°C:

El almacenamiento térmico se llevó a cabo en barras de tracción ISO (Norma: ISO/CD 3167, Tipo A1, 170 x 20/10 x 4 mm) en una estufa de ventilación forzada (Binder FD115) según la norma DIN 12880 (Clase 2.0), a una temperatura de 180°C, 220°C o 250°C. Después de periodos de tiempo determinados, se retiraron las probetas de ensayo de la estufa y, después de enfriar a 23°C, se sometieron a un ensayo de tracción - alargamiento según la

- 35 Norma ISO 527 a 23°C y una velocidad de tracción de 5 mm/min.

REIVINDICACIONES

1. Masa de moldeo de poliamida con la composición siguiente:

(A) 27 a 84,99% en peso de una mezcla de poliamidas formada por:

- 5 (A1) al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática, con un punto de fusión en el intervalo de 255 a 330°C;
- (A2) al menos una poliamida que contiene caprolactama, que se diferencia de la al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), con un contenido de caprolactama de al menos 50% en peso,

10 en la que el contenido total de caprolactama, es decir, la suma de caprolactama contenida en la poliamida (A1) y la poliamida (A2), es de 22 a 30% en peso, con respecto a la mezcla de poliamidas,

(B) 15 a 65% en peso de al menos un agente de carga y de refuerzo;

(C) 0,01 a 3,0% en peso de al menos un estabilizador térmico;

(D) 0 a 5,0% en peso de al menos un aditivo,

en la que la suma de los componentes (A) a (D) es de 100% en peso,

15 caracterizada por que

a la masa de moldeo de poliamida no se agrega ninguna sal metálica ni óxidos metálicos de un metal de transición de los grupos VB, VIB, VIIB u VIIIB del sistema periódico de elementos.

2. Masa de moldeo de poliamida según la reivindicación 1, caracterizada por que la mezcla de poliamidas (A) está formada por

20 (A1) 70 a 78% en peso de una poliamida semicristalina, parcialmente aromática, con un punto de fusión en el intervalo de 255 a 330°C, y

(A2) al menos una poliamida que contiene caprolactama, con un contenido de caprolactama de al menos 50% en peso,

25 en la que el componente (A1) está exento de unidades de repetición derivadas de caprolactama y/o ácido aminocaproico.

3. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el contenido total de caprolactama es de 23 hasta 29% en peso, preferiblemente 24 a 28% en peso, con respecto a la mezcla de poliamidas.

30 4. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la masa de moldeo de poliamida contiene 30 hasta 79,9% en peso, preferiblemente 35 a 70% en peso de la mezcla de poliamidas.

5. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el punto de fusión de la al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), se encuentra en el intervalo de 270 hasta 325°C, preferiblemente en el intervalo de 280 a 320°C.

35 6. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 90 hasta 140°C, preferiblemente en el intervalo de 110 hasta 140°C y, de forma especialmente preferida, en el intervalo de 115 a 135°C.

40 7. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), tiene una viscosidad en solución η_{rel} de 2,6 como máximo, preferiblemente de 1,45 hasta 2,3, más preferiblemente de 1,5 hasta 2,0 y, en particular, de 1,5 a 1,8.

8. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), está formada por

45 a) Ácidos dicarboxílicos que, con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos, contienen al menos 50% en moles de ácido tereftálico,

- b) Diaminas que, con respecto a la cantidad total de diaminas, contienen al menos 80% en moles de diaminas alifáticas con 4 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 12 átomos de carbono, así como, eventualmente
 - c) Lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos.
- 5 9. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), está formada por
- a) 50 hasta 100% en moles de ácido tereftálico y/o ácido naftaleno dicarboxílico, así como 0 hasta 50% en moles de al menos un ácido dicarboxílico alifático con 6 hasta 12 átomos de carbono, y/o 0 hasta 50% en moles de al menos un ácido dicarboxílico cicloalifático con 8 hasta 20 átomos de carbono, y/o 0 hasta 50% en moles de ácido isoftálico, con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos,
 - 10 b) 80 hasta 100% en moles de al menos una diamina alifática con 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente con 6 hasta 12 átomos de carbono, así como 0 hasta 20% en moles de al menos una diamina cicloalifática, preferiblemente con 6 hasta 20 átomos de carbono, y/o 0 hasta 20% en moles de al menos una diamina aralifática tal como, por ejemplo, PACM, MACM, IPDA, MXDA y PXDA, con respecto a la cantidad total de diaminas, así como, eventualmente
 - 15 c) Ácidos aminocarboxílicos y/o lactamas, cada uno con 6 hasta 12 átomos de carbono.
- 20 10. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida semicristalina, parcialmente aromática (A1), se selecciona del grupo consistente en PA 4T/4I, PA 4T/6I, PA 5T/5I, PA 6T/6, PA 6T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/66, PA 6T/6I0, PA 10T/106, PA 6T/6I2, PA 6T/10T, PA 6T/10I, PA 9T, PA 10T, PA 12T, PA 10T/10I, PA10T/12, PA10T/11, PA 6T/9T, PA 6T/12T, PA 6T/10T/6I, PA 6T/6I/6, PA 6T/6I/12, así como sus mezclas.
11. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida que contiene caprolactama (A2) tiene un contenido de caprolactama de al menos 60% en peso, preferiblemente de al menos 70% en peso.
- 25 12. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida que contiene caprolactama (A2) tiene una viscosidad en solución η_{rel} en el intervalo de 1,6 hasta 3,0, preferiblemente en el intervalo de 1,7 hasta 2,5, en especial en el intervalo de 1,8 a 2,2.
- 30 13. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la al menos una poliamida que contiene caprolactama (A2) se selecciona del grupo consistente en PA 6, PA 6/12, PA 6/66 y/o PA 6/6T.
14. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un agente de carga y de refuerzo (B) se selecciona del grupo formado por
- a) Fibras de vidrio y/o carbono, preferiblemente con una longitud en el intervalo de 0,2 hasta 50 mm y/o un diámetro de 5 hasta 40 μm , y/o fibras sin fin ("rovings"),
 - 35 b) Cargas en forma de partículas, preferiblemente cargas minerales a base de silicatos laminares naturales y/o sintéticos, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, creta, cal, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio macizas o huecas o vidrio triturado, compuestos metálicos permanentemente magnéticos o magnetizables y/o sus aleaciones y/o sus mezclas, y/o
 - 40 c) Mezclas de fibras de vidrio y/o de carbono y cargas en forma de partículas.
15. Masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un estabilizador térmico (C) se selecciona del grupo formado por
- a) Compuestos de cobre mono- o bivalente, por ejemplo sales de cobre mono- o bivalente con ácidos inorgánicos u orgánicos o fenoles mono- o bivalentes, óxidos de cobre mono- o bivalente, o compuestos complejados de sales de cobre con amoniaco, aminas, amidas, lactamas, cianuros o fosfinas, preferiblemente sales de Cu (I) o Cu (II) de hidrácidos halogenados, de ácido cianhídrico, o las sales de cobre de ácidos carboxílicos alifáticos, prefiriéndose en especial CuCl, CuBr, CuI, CuCN y Cu₂O, CuCl₂, CuSO₄, CuO, acetato de cobre (II) o estearato de cobre (II),
 - 45 b) Estabilizadores basados en aminas secundarias aromáticas,
 - 50 c) Estabilizadores basados en fenoles estéricamente impedidos,

- d) Fosfitas y fosfonitas, así como
- e) Mezclas de los estabilizadores mencionados anteriormente.

16. Masa de moldeo de poliamida con la siguiente composición:

(A) 27 a 79,9% en peso de una mezcla de poliamidas, formada por

- 5 (A1) PA 6T/66,
- (A2) PA 6,

en la que el contenido total de caprolactama, es decir, la suma de la caprolactama contenida en la poliamida (A1) y la poliamida (A2), es de 22 hasta 30% en peso, con respecto a la mezcla de poliamidas,

(B) 20 a 65% en peso de fibras de vidrio, así como silicatos laminares,

- 10 (C) 0,1 a 3,0% en peso de un estabilizador térmico que contiene al menos un compuesto de cobre mono- o bivalente,
- (D) 0 a 5,0% en peso de al menos un aditivo

en donde la suma de los componentes (A) a (D) es 100% en peso.

- 15 17. Cuerpo moldeado fabricado a partir de una masa de moldeo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, preferiblemente en forma de una pieza de construcción para el sector del automóvil o eléctrico/electrónico, en particular tapas de culata, cubiertas de motor, alojamiento para el sistema de refrigeración del aire de admisión, tapas del sistema de refrigeración del aire de admisión, tubos de aspiración, colectores de admisión, conectores, ruedas dentadas, ventiladores, recipientes de líquido refrigerante, carcasas o partes de carcasas de intercambiadores de calor, refrigerador del líquido refrigerante, refrigerador del aire de admisión, termostato, bombas de agua, radiador, piezas de sujeción, en forma de una pieza eléctrica o electrónica de una placa conductora, una parte de una placa conductora, un componente de carcasa, una lámina, una conducción, especialmente en forma de
- 20 un interruptor, un distribuidor, un relé, una resistencia, un condensador, una bobina, una lámpara, un diodo, un LED, un transistor, un conector, un regulador, una memoria y/o un sensor.

Figura 1: Alargamiento a la rotura [MPa] tras el almacenamiento a 250°C

